

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09279 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, 3/37, 3/382 (74) Anwalt: RECKITT BENCKISER PLC; Group Patents Department, Dansom Lane, Hull HU8 7DS (GB).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07157 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 2000 (26.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 083.3 29. Juli 1999 (29.07.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RECKITT BENCKISER N.V. [NL/NL]; WTC AA Schipol Boulevard 229, NL-1118 Schipol Airport Amsterdam (NL).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENDLEIN, Edgar [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 6, D-68642 Bürstadt (DE). KOSUB, Mike [DE/DE]; Flüßelweg 2, D-76646 Bruchsal (DE). HACKENTHAL, Marion [DE/DE]; Speyererstrasse 91, D-67117 Limburgerhof (DE). HARY, Alexandra [DE/DE]; Kurfürstenstrasse 3, D-67061 Ludwigshafen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/09279 A1

(54) Title: DETERGENT FOR GLASS-CERAMIC SURFACES

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL FÜR GLASKERAMISCHE OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The present invention relates to a detergent for glass-ceramic surfaces that has a certain abrasive-agent content and a pH value lower than 6. The abrasive agent includes particles of an organic material.

(57) Zusammenfassung: Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen mit einem Gehalt an Abrasivmittel und einem pH-Wert von unter 6, wobei das Abrasivmittel Teilchen aus einem organischen Material umfaßt.

"Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen"

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen mit einem Gehalt an Abrasivmittel und einem pH-Wert von unter 6.

Glaskeramische Werkstoffe sind polykristalline Festkörper, die durch Keramisierung, d.h. gesteuerte Entglasung, von Gläsern hergestellt werden. Glaskeramische Produkte werden nach glastechnischen Verfahren geformt und besitzen nach einer Wärmebehandlung die Eigenschaften und Verarbeitbarkeit spezieller Keramiken, insbesondere eine sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Diese letztere Eigenschaft macht sie besonders geeignet zur Verwendung für Kochfelder und Geschirr, wofür sie in den letzten Jahren in verstärktem Maße eingesetzt werden.

Insbesondere bei Kochfeldern aus Glaskeramik tritt eine besondere Art von Verschmutzung auf, die neben Proteinen, Stärke und Fett (z.B. Bratensauce, Tomatenpüree, Milch, Nudeln, Reis oder Kartoffeln) auch Kalkflecken umfaßt, insbesondere in Gegenden mit einem hohen Härtegrad des Wassers.

Um derartige Verschmutzungen zu beseitigen, werden üblicherweise saure Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Abrasivmitteln eingesetzt, beispielsweise Tonerdegemischen verschiedenen Teilchengrößen, wie z.B. beschrieben in EP 0 388 629 A1. Sämtliche kommerziell erhältlichen Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen enthalten als Abrasivmittel wasserunlösliche Mineralien mit einer typischen Mohs-Härte zwischen 7 und 9. Diese Abrasivmittel sind zwar sehr wirkungsvoll, greifen aber aufgrund ihrer Härte in vielen Fällen die zu reinigenden Oberflächen an. Dies führt insbesondere bei Glaskeramik relativ schnell zu unansehnlichen, d.h. zerkratzten, Oberflächen.

Für Körperreinigungsmittel, insbesondere Handreinigungsmittel, ist die Verwendung von Kunststoffen als Abrasivmitteln bereits seit längerem bekannt, um eine mildere, hautfreundlichere Variante zu den stark scheuernden mineralischen Abrasivmitteln zur Verfügung zu stellen.

US-A-3,645,904 schlägt die Verwendung von Kunstharzteilchen für Hautreinigungsmittel vor. Unter anderem werden die relativ weichen Polyolefine, insbesondere Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol, beschrieben. Die Teilchen haben einen Durchmesser zwischen 74 und 420 µm und ihr Gehalt im Produkt liegt bei 3 bis 15 Gew.-%.

DE 16 69 094 D2 offenbart Reinigungsmittel mit 100 Teilen Flüssigseife und 10 bis 900 Teilen Polyethylen-Abrasivmittel mit einer Teilchengröße von 10 bis 1000 µm. Die Zusammensetzungen werden als geeignet für die Reinigung von Händen und milde Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere lackiertem Metall, beschrieben.

JP(06)033414 B2 offenbart die Verwendung von 5 bis 30 Gew.-% organischem Abrasivmittel mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 µm in Körperwaschmitteln sowie zur Entfernung von Rost oder Kohlenstoffablagerungen auf Maschinen. Unter den beschriebenen Abrasivmitteln finden sich u.a. Polyurethane und Polyolefine. Der minimale Gehalt von 5 % Abrasivmittel ist gemäß dieser Entgegenhaltung für eine ausreichende Leistung erforderlich.

Auch im Zusammenhang mit anderen Haushaltsreinigungsmitteln sind Abrasivmittel aus Kunststoff erwähnt, meist um eine milde Reinigung empfindlicher Oberflächen zu ermöglichen.

EP 0 011 984 A1 offenbart flüssige alkalische Reinigungsmittel, die wasserunlösliche mehrwertige Metallseifen enthalten, um den Formulierungen Thixotropie und Stabilität zu verleihen. Unter anderem werden gemahlene polymere Materialien, wie etwa vermahlener Polyurethanschaum, als Abrasivmittel genannt. Mineralische Abrasivstoffe sind jedoch bevorzugt.

EP 0 030 986 A1 offenbart ein flüssiges Handgeschirrspülmittel mit einem pH-Wert von 6 bis 11, das Tenside, Builder und 3 bis 20 % Abrasivmittel mit einer Mohs-Härte von 2 bis 7 und einer Teilchengröße von 1 bis 150 µm umfaßt. Es werden sowohl anorganische als auch Kunststoffmaterialien, z.B. Polystyrol und Polyacrylate, für das Abrasivmittel offenbart. Ein konkretes Beispiel für den Einsatz von Kunststoff-Abrasivmitteln findet sich jedoch nicht.

EP 0 206 534 A1 offenbart flüssige alkalische Reinigungsmittel, die ein Verdickungssystem umfassen, das aus einem anorganischen Kolloid und einem anionischen Fettsäuretensid be-

steht. Als Abrasivmittel werden insbesondere anorganische Materialien offenbart, organische Materialien aber auch am Rande erwähnt.

EP 0 216 416 A2 offenbart ein flüssiges Reinigungsmittel, das 1 bis 50 Gew.-% wasserlösliches mildes Abrasivmittel enthält, wobei sowohl anorganische als auch organische Materialien genannt sind. Bei Verwendung von organischen Materialien beträgt der bevorzugte Bereich 5 bis 15 Gew.-%. Das bevorzugte Abrasivmittel, das als einziges in den Beispielen belegt ist, ist Calciumcarbonat.

EP 0 335 471 A1 offenbart ein cremiges Reinigungsmittel mit 10 bis 60 Gew.-% eines Abrasivmittels. Es werden anorganische und organische Abrasivmittel genannt, wobei bei der Verwendung des organischen Abrasivmittels insbesondere darauf hingewiesen wird, daß dieses das Zerkratzen empfindlicher Oberflächen, z.B. aus Kunststoff, verringert. Das einzige Abrasivmittel, das in den Beispielen belegt ist, ist jedoch Calcit.

WO97/47724 A1 offenbart ein flüssiges Reinigungsmittel in Flüssigkristallform, das bis zu 20 Gew.-% eines Abrasivmittels umfaßt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus hydratisiertem Silica, Calcit und Polyethylenteilchen mit einer Teilchengröße zwischen 200 und 500 µm besteht. Es werden keine Gründe für eine Auswahl dieser Abrasivmittel angegeben.

Obgleich es somit Hinweise im Stand der Technik gibt, daß Abrasivmittel aus Kunststoff eingesetzt werden können, wenn eine mildere Scheuerwirkung erwünscht ist als mit mineralischen Abrasivmitteln, z.B. um empfindliche Oberflächen zu schonen, gibt es keine Anhaltspunkte zur Reinigungswirkung derartiger Abrasivmittel, insbesondere im Vergleich mit mineralischen Abrasivmitteln. Darüberhinaus ist kein saures Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Abrasivmittel aus Kunststoff bekannt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel mit verbesserter Reinigungswirkung zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel gelöst, bei dem das Abrasivmittel Teilchen aus einem organischem Material umfaßt. Dabei besteht das Abrasivmittel bevorzugt zu 20 Gew.-% oder, besonders bevorzugt, im wesentlichen vollständig aus organischem Material.

Die Erfindung sieht vor, daß das Abrasivmittel im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bevorzugt mit einem Gehalt von 10 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger, enthalten ist.

Bevorzugte organische Polymere sind Polyolefine, wie Polyethylen, oder Polyurethane.

Bevorzugt liegt das organische Material in einer Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 1000 µm, besonders bevorzugt 100 bis 200 µm vor.

Darüberhinaus betrifft die Erfindung die Verwendung eines organischen Materials, allein oder in Kombination mit einer mineralischen Verbindung, als Abrasivmittel in einem Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen zur Verbesserung der Reinigungswirkung.

Völlig überraschenderweise hat sich erwiesen, daß saure Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen, wie z.B. Glaskeramikkochfeldern, dann eine überlegene Reinigungswirkung zeigen, wenn das übliche mineralische Abrasivmittel teilweise oder vollständig durch Abrasivmittel aus organischem Material ersetzt wird. Noch überraschender war, daß die Reinigungsleistung selbst bei einem niedrigen Gehalt an Abrasivmitteln von unter 10 Gew.-% im Vergleich mit handelsüblichen Reinigungsmitteln mit einem Gehalt an mineralischem Abrasivmittel von z.B. 26 Gew.-% eine überlegene Reinigungswirkung zeigte. Als zusätzlicher Vorteil ergab sich erwartungsgemäß eine stärkere Schonung der Oberflächen durch die geringere Härte und größere Teilchengröße des organischen Abrasivmittels.

Das organische Material, aus dem das Abrasivmittel teilweise oder vollständig besteht, kann vielfältiger Natur sein. Es kommen insbesondere synthetische organische Polymere in Betracht, die bspw. Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester, Polystyrol, ABS-Harz, Harnstoffstoffharz, Polycarbonate, Polyamide, Phenolharze und Epoxyharze. Unter diesen sind insbesondere Polyurethan und Polyethylen bevorzugt. Daneben kommen aber auch organische Materialien natürlicher Herkunft in Frage, wie bspw. Reishülsen, zerkleinerte Maiskolben, zerkleinerte Walnußschalen, etc. Die Teilchengröße des organischen Materials liegt bevorzugt zwischen 100 und 200 µm, kann aber auch kleiner sein (bis hinunter zu 10 µm) oder größer (bis zu 1000 µm).

Wenn das organische Material zusammen mit anorganischen Abrasivmitteln verwendet wird (wobei das Verhältnis in einer entsprechenden Mischung nicht besonders kritisch ist, obgleich es bevorzugt bei einem Anteil von mindestens 20 Gew.-% organischem Material liegt), können diese aus der ganzen Vielfalt bisher verwendeter mineralischer Abrasivmittel ausgewählt werden, wie bspw. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Sillitin, Boehmit, Hydrargillit, Aluminiumsilikat, Kaolinit etc.

Weitere wichtige funktionale Inhaltsstoffe des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels sind Tenside. Hierbei kommen im wesentlichen alle bekannten Tenside, die in einem sauren Medium eingesetzt werden können, in Betracht, d.h. nicht-ionische Tenside, wie bspw. der gesamte Bereich der Fettalkoholethoxylate oder Alkylethoxylate; amphotere Tenside, wie Amidobetaine, Betaine, Alkylaminocarboxylate, Iminodipropionate, etc.; und anionische Tenside, wie Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Sulfosuccinate, etc; und kationische Tenside, wie protonierte Alkylamine, ethoxylierte Alkylamine etc..

Ein weiterer wichtiger Inhaltsstoff ist Säure oder ein Säuregemisch, bevorzugt ausgewählt aus organischen Säuren, wie bspw. Zitronensäure, Amidoschwefelsäure, Glykolsäure, Milchsäure, etc.. Der bevorzugte pH-Wert für ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel liegt zwischen 2 und 5, besonders bevorzugt zwischen 2 und 3.

Weitere Inhaltsstoffe, die im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorgesehen sein können, sind Lösungsmittel wie Isopropylalkohol, Polyethylenglykol, N-Methyl-2-pyrrolidon, etc.; Verdickungsmittel, wie Xanthan-Gummi oder organische modifizierte Silikate (z.B. Optigel®WX); Pflegezusätze, wie Polydimethylsiloxan (mit einer Viskosität zwischen 100 mPas bis 12500 mPas), organomodifizierte Silikone, aminofunktionalisierte Silikone, Silikon-Quats, Polyvinylpyrrolidone, etc; Duftstoffe; Farbstoffe; Konservierungsmittel, etc.

Weitere Details der durchgeführten Untersuchungen ergeben sich aus dem nachfolgenden Beispiel.

Beispiel

Testverfahren

Das eingesetzte Testverfahren für die Reinigungswirkung von Reinigungsmitteln für glaskeramische Oberflächen verwendet haushaltstypische Verschmutzungen und simuliert Spritzer von Nahrungsmitteln während deren Zubereitung. Die Temperatur der glaskeramischen Oberfläche in der Nähe des erhitzten Bereiches liegt typischerweise bei etwa 200°C. Der erhitzte Bereich selbst, der Temperaturen von bis zu 500°C erreicht, wird üblicherweise nicht von Spritzern getroffen. Verschmutzung, die auf diese hohen Temperaturen erhitzten Bereiche trifft, carbonisiert jedoch sofort und ist daher nicht geeignet, um reproduzierbare Substrate für unterscheidungskräftige Tests zu liefern.

a. Vorbereitung der Bewertung

a.1 Vorreinigung der Oberfläche

Zunächst wird die glaskeramische Oberfläche (Glaskeramikfliesen 25x25 cm) unter Verwendung eines alkalischen Reinigungsmittels (pH 10) und eines Handgeschirrspülmittels gesäubert. Die verwendeten Glaskeramikfliesen werden in einer heißen Lösung von Handgeschirrspülmittellösung und Kalksteinentferner für etwa 2 Stunden eingeweicht. Darauf folgen zwei Reinigungszyklen in einem Laborgeschirrspüler unter Verwendung von chlorhaltigem Geschirrspülmittel und entionisiertem Wasser (Dauer eines Zyklus etwa 45 Minuten).

a.2 Herstellung der Substrate

Der verschmutzte Bereich hat die Abmessungen 25 x 10 cm. Die Verschmutzung wird mit einem üblichen Rakel aufgebracht. Im vorgeheizten Ofen wird die verschmutzte glaskeramische Fliese einer Temperatur von 200°C unterworfen, wobei die Verweilzeit im Ofen in Abhängigkeit von der Verschmutzung variiert (Bratensauce: 15 min; Tomatenpüree: 12 min; Dosenmilch: 7 min; Kalkflecken/Stärke: 30 min).

b. Bewertung der Reinigungswirkung

Für die Reinigung wird eine automatische Wischvorrichtung verwendet, z.B. von der Firma Erichsen, Hemer. Diese automatische Wischvorrichtung arbeitet mit einem feuchten Schwamm, der mit 300 g/3600 mm² (Schwammfläche) angedrückt wird. Der automatische Wischer wischt mit einer Geschwindigkeit von 37 Wischbewegungen pro Minute.

Das Experiment wird unter Verwendung eines handelsüblichen Reinigungsmittels für Glaske-
ramikoberflächen (A) sowie zwei unterschiedlichen Formulierungen eines erfindungsgemä-
ßen Reinigungsmittels (B und C) durchgeführt.

In einem Vortest wird zunächst bestimmt, welche der drei Formulierungen die wirkungsvoll-
ste ist. Mit dieser Formulierung wird der Versuch solange durchgeführt, bis etwa 75 % der
Verschmutzung entfernt sind. Die hierfür benötigte Zeit bestimmt die Versuchsdauer auch für
die anderen Formulierungen. Jeder Testvorgang wird wenigstens 5-mal wiederholt.

Wenn die Experimente an einer Fliese abgeschlossen sind, werden diese mit Leitungswasser
und anschließend mit entionisiertem Wasser abgespült, um Wasserflecken zu vermeiden. Die
Fliesen werden zur Trocknung vertikal bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Fliesen werden durch wenigstens 3 geschulte Personen unabhängig voneinander bewertet.
Die Fliesen werden auf einer Skala von 0 (keine Reinigungswirkung) bis 10 (vollständig sau-
ber) bewertet.

Formulierungen

	A	B	C
Alkylsulfonat	1,8	1,8	1,8
Ethoxylierter Alkohol	3	3	3
Amidoschwefelsäure	2	2	2
Zitronensäure	0,25	0,25	0,25
Silikonöl	2,5	2,5	2,5
Verdickungsmittel (Xanthan)	0,5	0,5	0,5
NaOH	zur Einstellung auf pH 3		
Quartz	-	-	4
Aluminiumoxid, 3 µm	26	-	-
Polyurethan, 200 µm	-	5	5
Andere (Duftstoff, Pigment, Konservierungsmittel)	0,46	0,46	0,46
Wasser	Rest		

Testergebnisse

	A	B	C
Bratensauce	5	9	9
Tomatenpüree	6	9	8
Dosenmilch	3	8	8
Kalk/Stärke	6	8	8

Die besten Ergebnisse ergeben sich - trotz des deutlich niedrigeren Gehalts an Abrasivmittel, als herkömmlicherweise bei mineralischem Abrasivmittel üblich ist - für das erfindungsgemäße Reinigungsmittel B, das völlig ohne mineralisches Abrasivmittel auskommt. Etwa gleichwertig sind die Ergebnisse mit einer Mischung aus Quartz und Polyurethan, während die Reinigungsergebnisse für das handelsübliche Reinigungsmittel mit Aluminiumoxid (3 µm) als Abrasivmittel - trotz des hohen Gehaltes von 26 Gew.-% - signifikant schlechter ausfallen.

Die in der vorstehenden Beschreibung sowie den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen mit einem Gehalt an Abrasivmittel und einem pH-Wert von unter 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Abrasivmittel Teilchen aus einem organischen Material umfaßt.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abrasivmittel zu mindestens 20 Gew.-% aus organischem Material besteht.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Abrasivmittel im wesentlichen vollständig aus organischem Material besteht.
4. Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abrasivmittel mit einem Gehalt von 10 Gew.-% oder weniger enthalten ist.
5. Reinigungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Abrasivmittel in einem Gehalt von 5 Gew.-% oder weniger enthalten ist.
6. Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abrasivmittel Teilchen aus Polyolefin, wie Polyethylen, oder Polyurethan umfaßt.
7. Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Material überwiegend in einer Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 1000 µm vorliegt.

8. Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Material überwiegend in einer Teilchengröße in einem Bereich von 100 bis 200 µm vorliegt.
9. Verwendung eines organischen Materials, allein oder in Kombination mit einer mineralischen Verbindung, als Abrasivmittel in einem Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen zur Verbesserung der Reinigungswirkung.